

POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP8073724
Publication date: 1996-03-19
Inventor(s): ISAWA KENICHI;; ITOI HIDEYUKI
Applicant(s): NIPPON G II PLAST KK
Requested Patent: ☐ JP8073724
Application: JP19940234475 19940905
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L69/00; C08G64/04;
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a polycarbonate resin composition excellent in mold release properties, heat resistance and transferability and suitable for optical application such as an optical disc.

CONSTITUTION: This optical composition contains 100 pts.wt. aromatic polycarbonate resin having a terminal hydroxyl group content of 2-40mol% and a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 2.0 to 2.8 as determined by gel permeation chromatography, and 0.01-0.1 pt.wt. partial ester of an aliphatic carboxylic acid and a polyhydric alcohol.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-073724

(43)Date of publication of application : 19.03.1996

(51)Int.Cl.

C08L 69/00

C08G 64/04

C08K 5/10

(21)Application number : 06-234475

(71)Applicant : NIPPON G II PLAST KK

(22)Date of filing : 05.09.1994

(72)Inventor : ISAWA KENICHI

ITOI HIDEYUKI

(54) POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polycarbonate resin composition excellent in mold release properties, heat resistance and transferability and suitable for optical application such as an optical disc.

CONSTITUTION: This optical composition contains 100 pts.wt. aromatic polycarbonate resin having a terminal hydroxyl group content of 2-40mol% and a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 2.0 to 2.8 as determined by gel permeation chromatography, and 0.01-0.1 pt.wt. partial ester of an aliphatic carboxylic acid and a polyhydric alcohol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73724

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 L 69/00 | K K J | | | |
| C 0 8 G 64/04 | N P T | | | |
| C 0 8 K 5/10 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

| | | | |
|-----------|----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平6-234475 | (71) 出願人 | 390000103 日本ジーイープラスチック株式会社 東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号 |
| (22) 出願日 | 平成6年(1994)9月5日 | (72) 発明者 | 石和 健一 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイープラスチック株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 糸井 秀行 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイープラスチック株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 松井 光夫 |

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 離型性、耐熱性、転写性に優れた、光ディスク等の光学用途に適したポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【構成】 末端ヒドロキシル濃度が2~40モル%であり、かつゲル浸透クロマトグラフィーで測定した分子量分布 (Mw/Mn) が2.0~2.8である芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部、及び脂肪族カルボン酸と多価アルコールとの部分エステル0.01~0.1重量部を含む光学用ポリカーボネート樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端ヒドロキシル濃度が2～40モル%であり、かつゲル浸透クロマトグラフィーで測定した分子量分布 (M_w/M_n) が2.0～2.8である芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部、及び脂肪族カルボン酸と多価アルコールとの部分エステル0.01～0.1重量部を含むポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 該芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量が12,000～18,000である、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 該部分エステルが炭素数12～24の飽和一価脂肪酸のモノグリセリド及び/又はジグリセリドである請求項1又は2記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光ディスク、レンズ、プリズム等の光学用成形品を製造するのに適した成形性、耐熱性等に優れたポリカーボネート（以下、PCと称する場合がある）樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来よりPC樹脂は、透明性、耐熱性、機械強度に優れた材料として、光学用途、例えば光ディスク、情報ディスク、レンズ、プリズム等に広く用いられてきている。そしてそれに伴い、熱安定性や離型性の改良が強く求められるようになってきた。

【0003】 光ディスク、情報ディスク、レンズ等は、主として射出成形によって製造されるため、金型から離型する際に離型抵抗が大きいと、成形品のそりを生じ、光学歪みの原因となる。それ故、成形の際に離型剤の使用が必要である。特に光ディスクでは、成形時ににおいて、スタンパーの1 μ m以下の凹凸を正確に転写することが要求される。この転写は、樹脂の流動性及び離型剤の性能により大きく影響される。更に、光ディスクの射出成形は、通常300～400℃の高温で行われるため、樹脂の熱安定性も同様に要求される。

【0004】 従来、PC樹脂の離型剤としては、パラフィン、シリコンオイル、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸部分エステルなどが知られている。特に、光ディスク用PC樹脂の離型性を改良するために、脂肪酸部分エステル、特に多価アルコールの部分エステルが用いられている。多価アルコールの部分エステルとしては、脂肪酸モノグリセリドが挙げられる。

【0005】 例えば、特公平2-48081号公報には、光学用成形品の型転写の改良を目的として、PC樹脂中に、 C_{16} ～ C_{22} の飽和脂肪酸モノグリセリドをPC樹脂100重量部に対して0.01～0.2重量部添加する発明が開示されている。また、特公昭55-4141号公報には、帯電防止を目的として、PC樹脂中に、脂肪族モノグリセリドをPC樹脂100重量部に対して0.1～5重量部添加する発明が開示されている。更

に、特公昭47-41092号公報には、離型性の向上を目的として、PC樹脂中に、飽和一価カルボン酸と多価アルコールとの部分エステルをPC樹脂100重量部に対して0.05～5重量部添加する発明が開示されている。

【0006】 これらの発明では、十分な離型性を得るためには多量の飽和一価カルボン酸と多価アルコールの部分エステルを添加する必要がある。しかしながら、脂肪族部分エステルは、分子構造中にヒドロキシル基を含有しており熱分解を起し易い。それ故、PC樹脂中に脂肪族部分エステルを多量に添加すると、成形時に焼け、或はシルバーストリークが起るなどの不具合が生じるといふ問題を有する。また、脂肪族モノグリセリドを多量に含有するPC樹脂は、上記の熱安定性に関する欠点の他、光ディスクの製造の際に行われる連続成形において、金型表面が汚染されるという問題を生じる。一方、上記の熱安定性及び金型表面の汚染の問題は、PC樹脂中の脂肪族モノグリセリド或いは多価アルコールの部分エステルの添加量を極端に少なくすることにより解消されるが、かかる場合はPC樹脂の金型からの離型性が不足し、特に光ディスク等の製造の場合は、スタンパーからのミクロンオーダーの高度な転写が得られないという問題を有する。

【0007】 また、他の離型剤、例えば、多価アルコールのフルエステルを用いる場合は、脂肪族モノグリセリド或いは多価アルコールの部分エステルと同程度の添加量であれば、熱安定性に関する問題は生じない。しかしながら、ミクロンオーダーの高度な転写が十分でないという問題を有する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、離型性、耐熱性及び転写性に優れたPC樹脂組成物を提供することであり、更に詳しくは、光ディスク等の光学用途に適したPC樹脂組成物を提供することである。

【0009】

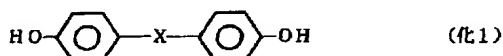
【発明を解決するための手段】 本発明は、末端ヒドロキシル濃度が2～40モル%であり、かつゲル浸透クロマトグラフィーで測定した分子量分布 (M_w/M_n) が2.0～2.8である芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部、及び脂肪族カルボン酸と多価アルコールとの部分エステル0.01～0.1重量部を含むポリカーボネート樹脂組成物である。本発明はまた、上記芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が12,000～18,000である、上記ポリカーボネート樹脂組成物である。本発明はまた、上記部分エステルが炭素数12～24の飽和一価脂肪酸のモノグリセリド及び/又はジグリセリドである上記ポリカーボネート樹脂組成物である。

【0010】 本発明に用いるPC樹脂は、ホスゲン法或いは溶融重合法により得ることができるが、好ましく

は、例えば、特開平4-175368号公報に記載のごとく、芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルを溶融重合することにより得ることができる。上記芳香族ジヒドロキシ化合物は特に限定されないが、下記式(化1)

【0011】

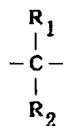
【化1】



(式中、Xは、

【0012】

【化2】



【0013】

【化3】



、-O-、-S-、-SO-又は-SO₂-であり、R₁及びR₂は水素原子又は一価の炭化水素基であり、場合により一緒になって環を形成しても良く、R₃は二価の炭化水素基であり、またフェニレン基の水素原子は、1以上の一価の炭化水素基又はハロゲン基で置換されても良い)で示される化合物が挙げられる。上記一価の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、t-ブチル、ペンチル基等のアルキル基等を挙げることができる。上記二価の炭化水素基としては、メチレン、エチリデン、プロピリデン基等を挙げることができる。

【0014】上記芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的には、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキ

シアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシアリールスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキドなどのジヒドロキシアリールスルホキド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシアリールスルホン類などを挙げることができる。これらのうち、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAと称する場合有り)が特に好ましい。

【0015】上記炭酸ジエステルとしては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどが挙げられる。これらのうち、ジフェニルカーボネートが特に好ましい。

【0016】上記炭酸ジエステルは、好ましくは50モル%以下更に好ましくは30モル%以下の量のジカルボン酸或はジカルボン酸エステルを含有してもよい。このようなジカルボン酸或はジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル、セバシン酸ジフェニル、デカン二酸ジフェニル、ドデカン二酸ジフェニルなどが挙げられる。このようなジカルボン酸或はジカルボン酸エステルを炭酸ジエステルと併用した場合には、ポリエステルポリカーボネートが得られる。

【0017】本発明で用いるポリカーボネートを製造するに際しては、上記炭酸ジエステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、1.01~1.30モル、好ましくは1.01~1.20モル、もっと好ましくは1.01~1.10モルの量で用いられるのが望ましい。大きな末端ヒドロキシル濃度を望む場合、該モル比を小さくする。

【0018】ポリカーボネートを製造するに際して、芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルと、1分子中に3個以上の官能基を有する多官能化合物とを用いることもできる。上記多官能化合物としては、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を1分子中に3個以上有する化合物が好ましく、特にフェノール性水酸基を3個含有する化合物が好ましい。具体的には、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、α-メチル-α,α',α'-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジエチルベンゼン、α,α',α''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソブ

ロピルベンゼン、フロログリシン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ヘプタン-2, 1, 3, 5-トリ (4-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、2, 2-ビス-4, 4- (4, 4'-ジヒドロキシフェニル) シクロヘキシルプロパン、トリメリット酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸などを挙げることができる。これらのうち、1, 1, 1-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) エタン、 α , α' , α'' -トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンが好ましい。上記多官能化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常0.03モル以下、好ましく0.001~0.02モル、さらに好ましくは0.001~0.01モルの量で用いられるのが望ましい。

【0019】本発明に用いるポリカーボネートは、アルカリ性化合物触媒を用いて、上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルと必要に応じて上記多官能化合物を溶融重縮合して製造する。アルカリ性化合物としては、特にアルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物が挙げられる。

【0020】上記アルカリ性化合物としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属などの金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物又はアルコールなどが好ましく。これらの化合物は単独又は二種以上組合せて用いることができる。

【0021】上記アルカリ金属化合物としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが挙げられる。

【0022】上記アルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどを挙げることができる。

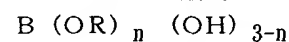
【0023】上記アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対し

て、 10^{-4} モル以下、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-5} モル、更に好ましくは 10^{-7} ~ 3×10^{-6} モル、特に好ましくは 10^{-7} ~ 2×10^{-6} モルの量で用いられるのが望ましい。アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の量が、上記範囲内であると、重合活性を維持できると共に、ポリカーボネートの性質に悪影響を及ぼさない量で後述する酸性化合物を添加することにより、これらの化合物が示す塩基性を十分に中和或は弱めることができ、色相、耐熱性、耐水性及び耐候性に優れ、かつ長時間の溶融安定性に優れたポリカーボネートが得られる。アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物が上記上限を超えると、後述する方法で前記アルカリを中和しても耐熱性、耐水性、成形滞留安定性などを優れたレベルに維持することは困難となる傾向が生じる。

【0024】本発明では、触媒として、上記アルカリ性化合物とともに、他の塩基性化合物及びホウ酸化合物を用いることができる。

【0025】上記塩基性化合物としては、例えば、高温で易分解性或いは揮発性の含窒素化合物、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (Me_4NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (Et_4NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (Bu_4NOH)、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド ($\text{Ph-CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$) などのアルキル、アリール、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、 R_2NH (式中、Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである) で示される二級アミン類、 RNH_2 (式中、Rは上記と同じである) で示される一級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、或いはアンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド (Me_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド (Bu_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Bu_4NBPh_4)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Me_4NBPh_4) などの塩基性塩などを挙げることができる。これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、特に金属不純物の少ない電子用テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が好ましい。

【0026】上記ホウ酸化合物としては、ホウ酸及びホウ酸エステルなどを挙げることができる。ホウ酸エステルとしては、一般式、



(式中、Rはメチル、エチルなどのアルキル基、フェニルなどのアリール基などであり、nは1、2又は3である) で示されるホウ酸エステルが挙げられる。上記ホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、

ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが挙げられる。

【0027】本発明では、具体的には、(a) アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物と、

(b) 含窒素塩基性化合物と、からなる触媒が好ましく用いられる。

【0028】この際、(a) アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物は上記の量で用いられ、(b) 含窒素塩基性化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 10^{-6} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-5} ～ 10^{-2} モルの量で用いられる。上記(b) 含窒素塩基性化合物の量が上記範囲であると、エステル交換反応、重合反応が十分な速度で進行し、更に色相、耐熱性及び耐水性などに優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0029】このように、(a) アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物を組合わせた触媒は、高い重合活性を有して高分子量のポリカーボネートを生成させることができ、しかも得られるポリカーボネートは、更に耐熱性及び耐水性に優れ、その上色調が改良され、透明性に優れている。

【0030】また、本発明では、(a) アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物と、(c) ホウ酸又はホウ酸エステルと、からなる触媒が好ましく用いられ、さらに(a) アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物と、(c) ホウ酸又はホウ酸エステルとからなる触媒が好ましく用いられる。

【0031】このような(a) アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物及び(b) 含窒素塩基性化合物は、上記したような量で用いられることが好ましい。

【0032】また(c) ホウ酸又はホウ酸エステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、 10^{-8} ～ 10^{-1} モル好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-2} モル更に好ましくは 10^{-6} ～ 10^{-4} モルの量で用いられる。(c) ホウ酸又はホウ酸エステルの量が芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して 10^{-8} ～ 10^{-1} モルであると、熱老化後の分子量の低下が起こりにくい、更に色相、耐熱性及び耐水性に優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0033】特に(a) アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物と、

(c) ホウ酸又はホウ酸エステルとからなる三者を組合わせた触媒は、高い重合活性を有して高分子量のポリカーボネートを生成させることができ、しかも得られるポリカーボネートは、更に耐熱性及び耐水性に優れ、その上色調が更に改良され、透明性に優れている。

【0034】このような触媒を用いた芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルと必要に応じて多官能化合物との重縮合反応は、従来知られている芳香族ジヒドロキ

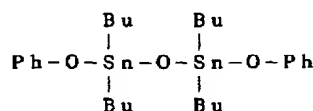
シ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応条件と同様な条件下で行うことができるが、具体的には、第一段目の反応を $80\sim 250^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $100\sim 230^{\circ}\text{C}$ 更に好ましくは $120\sim 190^{\circ}\text{C}$ の温度で $0\sim 5$ 時間好ましくは $0\sim 4$ 時間更に好ましくは $0\sim 3$ 時間常圧で、両者を反応させる。次いで反応系を減圧にしながら反応温度を高めて芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行い、最終的には 5 mmHg 以下好ましくは 1 mmHg 以下の減圧下で $240\sim 320^{\circ}\text{C}$ の温度で芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応を行う。上記のような重縮合反応は、連続式で行ってもよく又バッチ式で行ってもよい。又上記の反応を行うに際して用いられる反応装置は、槽型であっても管型であっても塔型であってもよい。

【0035】本発明に用いる芳香族ポリカーボネートは、このようにして得られた反応生成物、即ちポリカーボネートに、酸性化合物を添加することができる。上記酸性化合物は、触媒として用いられたアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などのアルカリ性化合物を中和することができれば、ルイス酸化合物であってもブレンステッド酸化合物或いはイオウ原子を含む強酸のエステルであってもよい。また、特にブレンステッド酸化合物は、 25°C の水溶液中での pKa が5以下、好ましくは3以下である。 pKa がこのような値を示す酸性化合物を用いることにより、触媒として用いられたアルカリ金属又はアルカリ土類金属を中和でき、得られるポリカーボネートを安定化させることができるという利点がある。

【0036】ルイス酸化合物としては、具体的には、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 、 Sb_2O_3 、 $\text{B}(\text{OPh})_3$ 、ホウ酸亜鉛、リン酸ホウ素などホウ素化合物、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{B}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{B}(\text{OPh})_3$ などのホウ酸エステル、ステアリン酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウムなどのアルミニウム化合物、炭酸ジルコニウム、アルコキシジルコニウム、ヒドロキシカルボン酸ジルコニウムなどのジルコニウム化合物、リン化ガリウム、アンチモン化ガリウムなどのガリウム化合物、酸化ゲルマニウム、有機ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物、テトラ及びヘキサオルガノスズ、

【0037】

【化4】



などのスズ化合物、酸化アンチモン、アルキルアンチモンなどのアンチモン化合物、酸化ビスマス、アルキルビスマスなどのビスマス化合物、ステアリン酸亜鉛などの亜鉛化合物、アルコキシチタン、酸化チタンなどのチタン化合物などを挙げるることができる。なお、上記式中、

Phはフェニル基、Etはエチル基、Buはブチル基を表す。また、プレンステッド酸化合物としては、具体的には、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、ホウ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、亜硫酸、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン12酸、L-アスコルビン酸、アスパラギン酸、安息香酸、ギ酸、酢酸、クエン酸、グルタミン酸、サリチル酸、ニコチン酸、フマル酸、マレイン酸、シュウ酸、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸及びベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチル-スルホン化スチレン共重合体などのスルホン酸類の化合物等を挙げることができる。

【0038】イオウ原子を含む酸のエステルとしては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、p-トルエンスルホン酸のメチル、エチル、ブチル、オクチル或いはフェニルエステル、ベンゼンスルホン酸のメチル、エチル、ブチル、オクチル或いはフェニルエステルなどの酸残基部分のpKaが3以下の化合物が用いられる。

【0039】このような酸性化合物のうち、イオウ原子、リン原子などを含有する酸性化合物が好ましく、特にイオウ原子を含有する酸性化合物が好ましい。反応生成物に加えられる酸性化合物は、反応生成物として得られたポリカーボネートに加えることにより、残存するアルカリ性化合物による影響を中和或いは弱めることができる量で用いられる。例えばポリカーボネート中に残存するアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物1モルに対して、0.01～500モル、好ましくは0.1～100モル、更に好ましくは0.1～50モル、特に好ましくは0.5～30モルの量で用いられる。

【0040】特に酸性化合物がルイス酸又は3より大きいpKaを有するプレンステッド酸である場合には、0.01～500モル好ましくは0.1～50モル更に好ましくは0.1～30モルの量で用いられ、また酸性化合物が3以下のpKaを有するプレンステッド酸或いはイオウ原子を含む酸のエステルである場合には、0.01～500モル好ましくは0.1～15モル更に好ましくは0.1～7モルの量で用いられる。

【0041】本発明のPC樹脂の末端ヒドロキシ濃度は、FTIRの 3600 cm^{-1} での吸収強度を測定することにより決定される。全末端基濃度は、塩化メチレン溶液(20℃)で測定した $[\eta]$ (極限粘度)値をもとに、以下の式より、粘度平均分子量(M)を求めることにより、計算される。

【0042】

$$[\text{数1}] \quad [\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times M^{0.83}$$

本発明のPC樹脂組成物の製造に用いるPC樹脂の末端ヒドロキシ濃度の上限は40モル%、好ましくは30モル%、更に好ましくは20モル%であり、下限は2モ

ル%、好ましくは5モル%である。末端ヒドロキシ濃度が上記上限を越えると、製造されるPC樹脂自体の熱安定性が悪化するので好ましくなく、一方上記下限未満だと十分な離型性が得られず、また金型汚れを生じるので好ましくない。

【0043】本発明で用いるPC樹脂のゲル浸透クロマトグラフィーによって測定された分子量分布(Mw/Mn)は、上限は2.8、好ましくは2.5であり、下限は2.0である。分子量分布の調整は、例えば、分子量分布を広くする場合は末端封止剤(単官能モノマー)を入れることにより、一方、分子量分布を狭くする場合は高温で溶融する際滞留時間を長くすることにより行うことができる。更に、溶融重合法の場合は、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルのモル比を調整することにより分子量分布を調整することができ、又高温・高真空での重合ゆえ、分子量分布は狭くなる傾向を示す。

【0044】従来、上記部分エステルを離型性のために十分な量でPC樹脂に加えると、樹脂組成物の熱安定性が低下し、また金型汚れが発生しやすかった。本発明に従う分子量分布を持つPC樹脂に部分エステルを加えると、このような問題が解消され、良好な離型性及び転写性が達成される。

【0045】本発明で用いるPC樹脂の粘度平均分子量は、好ましくは12,000～18,000である。粘度平均分子量が上記下限未満だと機械強度が不十分であり、また上記上限を超えると流動性が不十分で光学歪みを生じやすくなるので好ましくない。

【0046】本発明のPC樹脂組成物は、上記PC樹脂100重量部に、脂肪族カルボン酸と多価アルコールの部分エステルを、上限は0.1重量、好ましくは0.08重量部、下限は0.01重量部、好ましくは0.03重量部の量で添加することにより得ることができる。上記上限より多いと熱安定性が悪いという欠点を有し、上記下限より少ないと十分な離型性及びミクロンオーダーの高度な転写を得ることが出来ないという欠点を有する。

【0047】上記脂肪族カルボン酸としては、特に限定されず、また、飽和及び不飽和脂肪族カルボン酸を共に用いることができる。例えば、水素添加された動物油を用いることができる。上記脂肪族カルボン酸としては、飽和一価脂肪酸が好ましく、炭素数12～24のものが特に好ましい。炭素数が上記範囲より少ないと、製造されたPC樹脂組成物の熱安定性が上記範囲のものに比べ劣り、またガスの発生が起るので好ましくない。一方炭素数が上記範囲より大きいと、PC樹脂組成物の離型性が上記範囲内のものに比べ劣るので好ましくない。上記脂肪族カルボン酸としては、具体的には、ドデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸などが挙げられる。

【0048】上記多価アルコールとしては、特に限定されず、2価、3価、4価、5価、6価等いずれも用いることができるが、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが好ましく、グリセリンがとくに好ましい。

【0049】本発明で用いる脂肪族カルボン酸と多価アルコールとの部分エステルは、慣用のエステル化反応により得ることができる。

【0050】本発明のPC樹脂組成物は、上記成分の他に、その物性を損なわない限りにおいて、その目的に応じて樹脂の混練時、成形時に、慣用の添加剤、例えば顔料、染料、補強材、充填剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、滑剤、その他の離型剤、結晶化剤、可塑剤、流動性改善剤、帯電防止剤、エラストマー、安定化剤等を添加することができる。

【0051】耐熱安定剤としては、フェノール系化合物、リン系化合物又はカルボン酸エステル等を挙げることができる。

【0052】フェノール系化合物としては、例えば、 n -オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ- t -ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ- t -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5- t -ブチルフェニル)ブタン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5- t -ブチル)ベンジルマロネート、4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ- t -ブチルフェノール等が挙げられる。

【0053】リン系化合物としては、リン酸エステル及び亜リン酸エステルなどが挙げられる。リン酸エステルの例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルペンタエリスリチルジホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2, 3-ジクロロプロピル)ホスフェート等のトリアルキルホスフェート；トリシクロヘキシルホスフェート等のトリシクロアルキルホスフェート；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェート等のトリアリールホスフェートなどが挙げられる。亜リン酸エステルの例としては、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2, 3-ジクロロプロピル)ホスファイト等のトリアルキルホスファイト；トリシクロヘキシルホスファイト

等のトリシクロアルキルホスファイト；トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ- t -ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイト等のトリアリールホスファイト；フェニルジデシルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト等のアリールアルキルホスファイト；更にはジステアリルペンタエリスリチルジホスファイト、ビス(2, 4-ジ- t -ブチルフェニル)ペンタエチスリチルジホスファイトなどの、一般式 $P(OR)_3$ （ここで、Rは夫々独立して、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基又は芳香族炭化水素基である。）で表せる亜リン酸エステルが挙げられる。或いは、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸などを用いてもよい。これらの中でも、より好ましくは亜リン酸エステル、特に、トリス(2, 4-ジ- t -ブチルフェニル)ホスファイトを使用する。カルボン酸エステルの例としては、 n -オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ- t -ブチルフェニル)プロピオネートや種々のアリサイクリックジエポキシカルボキシレートなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

【0054】上記耐熱安定剤は、単独で用いても二種以上を混合して用いてもよい。これらの化合物は、ポリカーボネート100重量部に対して、0.1重量部以下の量にて用いられるのが好ましい。

【0055】その他の添加剤については、より具体的には特開平4-175368号公報に記載されている。

【0056】本発明の樹脂組成物を製造するための方法は、熔融混練法であれば良い。少量の溶剤の使用も可能であるが、一般に必要ない。装置としては特に押出機、バッチバリーミキサー、ローラー、ニーダー等を挙げることができ、これらを回分的又は連続的に運転する。成分の混合順は特に制限されない。

【0057】本発明のPC樹脂組成物は、熱安定性、離型性及びミクロンオーダーの高度な転写性に優れており、また連続成形時には金型の汚れが生じにくいという効果を有する。これは、(1)用いたPC樹脂の分子量分布が狭くかつ低分子量物が少ないので、部分エステルのような低分子量物を比較的多量に添加しても熱安定性の悪化を引き起こさず、また連続成形時においても金型の汚れを引き起こさない、そして(2)用いたPC樹脂の末端ヒドロキシル基と部分エステルの相乗効果により、少量の部分エステルの添加でも優れた離型性及びミクロンオーダーの高度な転写性を示す、ためと考えられる。

【0058】

【実施例】以下実施例により、本発明を更に詳細に説明

する。「部」は重量部である。なお、以下の実施例及び比較例では、次のPC樹脂、及び脂肪族カルボン酸と多価アルコールとのエステルを用いた。

(A) PC樹脂

PC (1) : 実施例用

ビスフェノールA (日本GEプラスチック社製) 0.44キログラムとジフェニルカーボネート (エニイ社製) 0.46キログラムとを250リットル槽型攪拌槽に仕込み、窒素置換をした後に140℃で溶解した。次にこれを180℃まで昇温し、更に30分間攪拌した。次に触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを0.11モル及び水酸化ナトリウムを0.00044モル添加し、温度を240℃まで上昇させると同時に圧力を徐々に30mmHgまで下げた。温度圧力を一定に保ち留出するフェノールの量を測定し、留出するフェノールがなくなった時点で窒素にて大気圧に戻した。反応に要した時間は2時間であった。得られた反応物の極限粘度 $[\eta]$ は、0.12dl/gであった。

【0059】次にこの反応物をギヤポンプで昇圧し、遠心式薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸発機の温度、圧力はそれぞれ270℃、2mmHgにコントロールした。蒸発機下部よりギヤポンプにて270℃、0.2mmHgにコントロールされた2軸模型攪拌重合槽に40kg/時間で送り込み、滞留時間30分間にて重合させた。得られたポリマーの粘度平均分子量は、15500であり、末端ヒドロキシル濃度は15モル%。GPC測定による分子量分布は2.2であった。

PC (2) : 比較例用

ビスフェノールA 0.44キログラムとジフェニルカーボネート 0.48キログラムとを用いて、水酸化ナトリウムを0.00011モル添加した以外は、PC (1)の製造と同様にして行った。反応に要した時間は4時間であった。次にこの反応物にPC (1)と同様の処理を行った。得られたポリマーの粘度平均分子量は15500、末端ヒドロキシル濃度は3モル%であった。GPC測定による分子量分布は3.0であった。

【0060】PC (3) : 比較例用

ビスフェノールA 0.44キログラムとジフェニルカーボネート 0.443キログラムとを用いて、PC (1)の製造と同様にして行った。得られたポリマーの粘度平均分子量は15500、末端ヒドロキシル濃度は50モル%であった。GPC測定による分子量分布は2.2であった。

【0061】PC (4) : 比較例用

ビスフェノールAとホスゲンを用いて慣用の方法で重合し、慣用の如くバラクミルフェノールを用いて末端封止した。得られたポリマーの粘度平均分子量は15500、末端ヒドロキシル濃度は0モル%、GPC測定による分子量分布は3.0であった。

【0062】得られたPC樹脂の末端ヒドロキシル濃度、分子量分布(Mw/Mn)及び粘度平均分子量を表1にまとめて示す。

【0063】

【表1】

表 1

| PC樹脂 | 製 法 | 末端OH濃度 (モル%) | 分子量分布 (Mw/Mn) | 粘度平均分子量 |
|--------|-----|-----------------|------------------|---------|
| PC (1) | 溶融法 | 15 | 2.2 | 15500 |
| PC (2) | 溶融法 | 15 | 3.0 | 15500 |
| PC (3) | 溶融法 | 50 | 2.2 | 15500 |
| PC (4) | 界面法 | 0 | 3.0 | 15500 |

(B) 脂肪族カルボン酸と多価アルコールとのエステル
SMG : ステアリン酸モノグリセリド (実施例用)
STG : ステアリン酸トリグリセリド (比較例用)
PETS : ペンタエリスリトールテトラステアレート (比較例用)。

【0064】実施例1～3及び比較例1～7

下記表2に示す割合(重量比)の成分を、一軸押出機(L/D=17.5)を用いて設定温度260℃で溶融混練し、ペレットを作成した。得られたペレットについて以下の評価を行った。

(1) 離型性

ニッケル製のスタンパーを用い、シリンダー温度350℃、金型温度80℃、1サイクル7秒の条件で、CD成形機にて、φ120のコンパクトディスク基板を連続10,000ショット成形し、ディスク又はスプルーの金

型への残りを不良率(%)として評価した。

(2) 転写性

(1)の方法にて得たディスク基板に転写されたビットを光学顕微鏡(800倍)で観察し、評価した。実施例及び比較例のそれぞれについて、ディスク基板10枚を評価した。

(3) スタンパーの汚れ

(1)の方法にて、10,000ショット成形後の金型及びスタンパーの状態を目で観察し、評価した。

(4) 熱安定性

(1)の成形条件で、15分間成形を止め樹脂を滞留させた後、再び成形を開始し、得られたディスク基板の色相と表面状態を評価した。表面状態は、目視にて観察した。色相(YI)は、X、Y、Z値を日本電色工業(株)製のColor and Color Difference Meter ND-1001

にて算出した。結果を表3に示す。表において、「シルバー」とはシルバーストリークの略である。

【0066】

【表 3】

$$YI = (1.277X - 1.060Z) \times 100/Y$$

表 3

| | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | | | | | |
|----------------|-------------|-------------|-------------|---------------------|---------------|-------------|---------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 評 価 項 目 | | | | | | | | | | |
| 難型性 [不良率 (%)] | 2. 0 | 1. 0 | 1. 0 | 連続生産不可 | 1. 5 | 2. 2 | 1. 5 | 1. 0 | 2. 5 | 3. 5 |
| 転写性 | すべて | すべて | すべて | すべて | すべて | すべて | すべて | 4枚が | すべて | すべて |
| (ビット形状) | 良 好 (鮮明) | 良 好 (鮮明) | 良 好 (鮮明) | 形状に ムラ有 (不鮮明) | 良 好 (鮮明) | 良 好 (鮮明) | 良 好 (鮮明) | 不鮮明 (再現乏しい) | 形状に ムラ有 (不鮮明) | 形状に ムラ有 (不鮮明) |
| スタンパー汚れ | 少ない | 少ない | 少ない | — | 外周部に汚れ 目立つ | 少ない | 外周部に汚れ 目立つ | 外周～内周 にかけて 汚れ多い | 少ない | 少ない |
| 熱安定性 | | | | | | | | | | |
| 色相 (YI) | 2. 1 | 2. 3 | 2. 3 | 1. 9 | 2. 6 | 2. 7 | 2. 8 | 2. 6 | 2. 1 | 2. 2 |
| 表面状態 | 良 好 | 良 好 | 良 好 | 良 好 | シルバー 発生 | シルバー 発生 | シルバー ヤケ発生 | シルバー ヤケ発生 | 良 好 | 良 好 |

【発明の効果】本発明のＰＣ樹脂組成物は、熱安定性に優れ、連続成形時においては金型の汚れが生じにくく、更には離型性に優れ、光ディスクの製造において要求されるミクロンオーダーの高度な転写にも適している。それ故、光学用樹脂組成物として、非常に有用なものである。

【表 2】

表 2

[illegible]